

TONER FOR MAGNETIC INK CHARACTER RECOGNITION PRINTING

Patent Number: JP7271085
Publication date: 1995-10-20
Inventor(s): OZAWA YOSHIO; others: 01
Applicant(s): KYOCERA CORP
Requested Patent: JP7271085
Application Number: JP19940082470 19940328
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08 ; G03G9/083 ; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a toner excellent in preservability and forming a clear toner image by fixation by blending a toner for magnetic ink character recognition printing contg. polystyrene resin or polyester resin as the principal component of a binder with Fischer-Tropsch wax having a specified mol.wt. and specified thermal characteristics.

CONSTITUTION: This toner contains polystyrene resin or polyester resin as the principal component of a binder, particles of a magnetic material and Fischer-Tropsch wax having a wt. average mol.wt. of $\geq 1,000$ and endothermic bottom peak values measured by DSC in the range of 100-120 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-271085

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08
9/083
9/087

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 3 6 5

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-82470

(22)出願日 平成6年(1994)3月28日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社
京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地
の22

(72)発明者 小沢 義夫

三重県度会郡玉城町野様字又兵衛704番地
19 京セラ株式会社三重工場内

(72)発明者 中山 幸則

三重県度会郡玉城町野様字又兵衛704番地
19 京セラ株式会社三重工場内

(74)代理人 弁理士 白村 文男

(54)【発明の名称】 磁性インクキャラクター認識印刷用トナー

(57)【要約】

【構成】 ポリスチレン系樹脂またはポリエステル系樹脂を主バインダー成分とし、磁性材粒子、および重量平均分子量が1000以上で、かつDSCによる測定での吸熱ボトムピーク値が100~120°Cの範囲にあるフィッシャートロブシュワックスを含有する磁性インクキャラクター認識(MICR: Magnetic Ink Character Recognition)印刷用トナー。

【効果】 MICR用トナーに特定の分子量および熱特性を有するフィッシャートロブシュワックスを配合することにより、保存安定性に優れ、装置外での保存時や使用時にケーリングの生じることが防止され、しかも定着により鮮明なトナー像(MICR)を形成し、また、この読み取り時に、読み取りヘッドへのオフセットや像にじみの発生が防止され、MICR用読み取り装置の拒絶率が減少する。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 ポリスチレン系樹脂またはポリエステル系樹脂を主バインダー成分とし、磁性材粒子、および重量平均分子量が1000以上で、かつDSCによる測定での吸熱ボトムピーク値が100～120°Cの範囲にあるフィッシャートロブッシュワックスを含有することを特徴とする磁性インクキャラクター認識印刷用トナー。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明は、磁性インクキャラクター認識の印刷に用いられるトナーに関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕 小切手、証書類、信販会社から自動発行される請求書、高速道路の通行券などにおいては、フォントと呼ばれる数字と記号との組み合せを磁性インクで印刷し、磁気的に読み取ることにより管理あるいはソートすることが近年普及しつつあり、一般にMICR (Magnetic Ink Character Recognition) システムと呼ばれており、例えば、特開平2-134648号公報、特開平5-80582号公報、USP5,034,298号明細書などに報告されている。

〔0003〕 このMICRシステムにおいては、フォントの組み合せからなる磁性インクキャラクター認識（以下、MICRと呼ぶ）を小切手、証書類などに印刷する必要があるが、そのため、電子写真方式のプリンタの場合では印刷インキとして一般にトナーと呼ばれる磁性粉体インクが用いられている。MICR用トナーは、磁性材粒子をバインダー樹脂中に分散してなり、以下のような特性が要求される。

〔0004〕 (1) 保存時や印刷装置内でケーキングを生じることがない（保存性）。

(2) 鮮明なMICRチェックを印刷できる。

(3) 読取り時に、印刷されたトナーの一部が読取り用の磁気ヘッドに移行・付着してヘッドを汚す現像（以下、オフセットと呼ぶ）や像スミアリング（像のにじみ）を生じない。オフセットや像スミアリングが生じると、MICRの読取り装置は、証書等の有しているMICRチェックを正確に読取ることができず、結果としてそのような証書は拒絶（リジェクト）される。

〔0005〕 そこで、従来から、MICRの読取り装置におけるオフセットや像スミアリングを防止して拒絶率を低減させる技術が検討されている。例えば、特開平2-134648号公報および特開平5-80582号公報には、バインダー樹脂中に磁性材粒子とともに脂肪族炭化水素または高級アルコールを配合することが報告されている。

〔0006〕 また、USP5,034,298号公報明細書には高分子フッ素化合物を添加することが、USP5,080,986号明細書ではさらにカプセルトナー

とすることが開示されている。しかしながら、これらのMICR用トナーは、必ずしも満足のいく拒絶率を実現するものではなかった。また、高分子フッ素化合物をトナー中に配合すると、印刷時の紙への定着率が低下し、画像欠陥による読取り率の低下につながる。

〔0007〕 なお、一般的な電子写真用トナーに対してフィッシャートロブッシュワックスを添加することについて、特開昭61-273554号公報、特開平4-153659号公報に報告されている。しかしながら、これらで使用されているワックスは、本願発明のフィッシャートロブッシュワックスとは異なり、また、MICR用トナーとしての使用も示唆していない。

〔0008〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明は、保存性に優れ、MICRを鮮明に印刷することができ、しかも読取りヘッドへのオフセット、像スミアリングが防止され、読取り装置の拒絶率を減少させることができ可能なMICR用トナーを提供するものである。

〔0009〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明の磁性インクキャラクター認識（MICR）印刷用トナーは、ポリスチレン系樹脂またはポリエステル系樹脂を主バインダー成分とし、磁性材粒子、および重量平均分子量が1000以上で、かつDSCによる測定での吸熱ボトムピーク値がいずれも100～120°Cの範囲にあるフィッシャートロブッシュワックスを含有することを特徴とする。

〔0010〕

〔発明の実施態様〕 本発明のトナーは、ポリスチレン系樹脂またはポリエステル系樹脂を主バインダー成分とする。ポリスチレン系樹脂としては、スチレンの単独重合体でも、スチレンと共に重合可能な他のモノマーとの共重合体でもよい。共重合可能なモノマーとしては、p-クロルスチレン；ビニルナフタレン；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドテシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどの他のアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルビロリデンなどのN-ビニル

50

化合物などがあり、これら1種または2種以上をステレン单量体と共に重合させることができる。

【0011】ステレン系樹脂の重量平均分子量は、80000～200000が好適であり、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが10以上あるものが良い。ポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分との縮合ないし共縮合によって得られ、用いられる各成分の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0012】2価または3価以上のアルコール成分としては、以下のものが例示される。

1) ジオール類：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 4-ブタジオール、ネオベンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど。

【0013】2) ピスフェノール類：ピスフェノールA、水素添加ピスフェノールA、ポリオキシエチレン化ピスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ピスフェノールA等のエーテル化ピスフェノール類など。

【0014】3) 3価以上のアルコール類：ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンなど。2価または3価以上のカルボン酸類としては、2価または3価カルボン酸、この酸無水物またはこの低級アルキルエステルが用いられ、カルボン酸として以下のものが例示される。

【0015】4) 2価カルボン酸：マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、タル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、あるいはn-ブチルコハク酸、n-ブチニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブチニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等のアルキルまたはアルケニルコハク酸など。

【0016】5) 3価以上のカルボン酸：1, 2, 4-ペンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1, 2, 5-ペンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタ

レントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタントラカルボン酸、ビロメリット酸、エンポール三量体酸など。これらカルボン酸の酸無水物または低級アルキルエステルも使用できる。

【0017】さらに、例えば特公昭46-12680号公報、特開昭48-81540号公報、同50-75043号公報、特公昭52-22996号公報、特開昭54-86342号公報などに、ポリエステル樹脂をトナーのバインダー樹脂に使用することが記載されており、これらポリエステル樹脂を本発明のMIRC用トナーのバインダー樹脂として使用することもできる。また、ポリエステル系樹脂の軟化点は110～150°Cが好ましく、より好ましくは120～140°Cである。さらに、ポリスチレン系樹脂および/またはポリエステル系樹脂とともに他のバインダー樹脂を併用することもできる。これら他のバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラールなどが用いられる。

【0018】バインダー樹脂は、MIRC用トナー中に60～85重量%含まれるのが好適であり、より好ましくは60～80重量%である。磁性材粒子としては、マグネタイト、鉄粉、フェライトなどが用いられ、10キロエールステッド印加した後で磁界が零のときの磁気メモリー量、すなわち残留磁化が15～35 emu/g程度のものが好適である。磁性材粒子は、平均粒径0.2～0.5 μm程度が好適であり、また二成分現像方式ではMIRC用トナー中に15～40重量%配合することが好ましく、より好ましくは20～30重量%である。

【0019】フィッシャートロブッシュワックスは、石炭を原料とし、一酸化炭素の接触水素化により得られる、iso構造分子および側鎖が少ない直鎖炭化水素系のワックス類であり、南アフリカ共和国のサゾール社から入手することができることから、別名ザザールワックスとも呼ばれている。フィッシャートロブッシュワックスには各種のタイプ・グレードがあるが、本発明者らが鋭意検討した結果、比較的高分子量で高融点のワックスが、保存安定性に優れ、MIRC用トナーへの添加剤として良好な特性を有していることを見い出した。

【0020】すなわち、代表的なフィッシャートロブッシュワックスの重量平均分子量(M_w)は、800程度である。例えば、一般式C_nH_m(m=2n+2, nは整数)で示されるH1, H2はグレードはC₁₈H₃₆でM_w=814、C1グレードはC₁₈H₃₄でM_w=794であるが、このような低分子量のフィッシャートロブッシュワックスでは本発明の作用効果を得ることができない。

本発明の作用効果を得るために、重量平均分子量M_wが1000以上であることが必要であり、好ましくはM_wは1100～1600である。M_wが1000未満では、トナーの使用環境温度(5～50°C)での保存安定性が十分に改善されないばかりか、硬度が不十分である。

【0021】本発明で使用可能なフィッシャートロブッシュワックスの具体例としては、ザザールワックスのうち(C₂(C₁₀H₁₈)_n)(M_w=1262)、分留法によって精製されたC105(M_w=約1300)、この微粒子品であるSPRAY105(M_w=約1300)が例示される。

【0022】また、DSC(differential scanning calorimeter:走査熱量計)による測定での吸熱ボトムピーク値が100～120°Cの範囲、好ましくは100～115°Cの範囲に存在するフィッシャートロブッシュワックスを用いることが必要である。ここで、吸熱ボトムピーク値とは、DSCにより昇温させたとき、最初に現われる顕著な吸熱ピークのボトム値をいい、図1～4においてはA点を指す。このようなフィッシャートロブッシュワックスとしては、上記の分子量の場合と同様に以下のものを例示できる。

【0023】① ザザールワックスC1(H1の結晶化による高分子量グレード品):吸熱ボトムピーク値100.5°C

② ザザールワックスC105(C1の分留法による精製品):吸熱ボトムピーク値102.1°C

③ ザザールワックスSPRAY105(C105の微粒子化品):吸熱ボトムピーク値102.1°C

【0024】このような本発明のワックスを使用することにより、鋭い熱応答性、軟化時の大きな粘度低下、形成されるトナー像の平滑性、適切な硬度が得られ、また、トナーの保存安定性が改善される。

【0025】一方、100°C以下に吸熱ボトムピーク値を有しているフィッシャートロブッシュワックスでは、低分子量のワックス、イソバラフィン、側鎖の存在により、トナーの保存安定性の劣化等の不都合があり、使用環境でのトナーのケーキング等のトラブルを生じる。また、オフセット、像スミアリングが悪化し、拒絶率も高くなる。例えば、ザザールワックスH1は、83.5°CにDSC吸熱ボトムピークが見られるが、83.5°Cでピークを示すのは、ワックス側鎖およびイソバラフィン等の存在による。本発明のフィッシャートロブッシュワックスがMICR用トナーに添加されて優れた効果を發揮する理由としては、以下の点が考えられる。

【0026】① 印刷の際のトナーリー定着時に、フィッシャートロブッシュワックスが熱に鋭く応答して溶融し、しかも溶融時に粘度が極めて小さくなるのでトナー像の表面にワックスが速やかに移行し、トナー像に表面平滑性を与える。本発明のフィッシャートロブッシュワックス

は、分子の直鎖構造、すなわちiso構造分子および側鎖が極めて少ないとにより摩擦性(摩擦抵抗)が小さく、しかも適度な硬度を有している。したがって、読み取りヘッドと接触しても、オフセット、像スミアリングが発生せず、拒絶率が減少する。

【0027】② フィッシャートロブッシュワックスが、ポリスチレン系およびポリエステル系のいずれのバインダー樹脂に対しても良好な相溶性を有する。しかも適度な軟化特性を有するので、保存時やプリンター機内(通常、最大55°C程度である)でケーキングが発生せずに保存性に優れ、また、プリンターによるトナー像の形成時(現像/定着工程)に際しては、前述の鋭い熱応答性と相まって鮮明な画像を形成する。

【0028】本発明のフィッシャートロブッシュワックスは、本発明のMICR用トナー中に1～5重量%配合するのが好ましく、より好ましくは1～4重量%である。この配合量が1重量%未満では本発明の作用効果を十分に発揮できない場合があり、一方、5重量%を超えるとドラムフィルミングの発生やキャリアを汚染する場合がある。

【0029】本発明のトナー中には、本発明のフィッシャートロブッシュワックス以外の他のワックス類を併用することができ、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等の低分子量ポリオレフィンワックス、テフロン系のワックスなどが使用できる。

【0030】本発明のMICR用トナーは、さらにトナーとしての常用成分、例えばニグロシン、含金染料等の荷電制御剤、カーボンブラック、カラートナー用各種着色剤(例えば、特開昭61-273554号公報参照)等の染顔料、疎水性シリカ等の表面改質剤などを配合することができる。本発明のMICR用トナーは、フェライトキャリア等の現像剤キャリアと混合して二成分現像剤としてもよく、また、単独で一成分現像剤とするなど適宜の方法で使用できる。

【0031】本発明のMICR用トナーの平均粒径は、5～12μm程度が適当である。本発明のMICR用トナーは通常の電子写真法により印刷されて、MICRを形成する。すなわち、本発明のトナーによって感光体上に形成されたトナー像は、熱ロール定着装置により好適に紙などの転写材に転写、定着される。この場合、定着温度は120～190°Cが好適であり、好ましくは130～180°Cである。紙などの上に形成されたMICRを一度磁化させておいてその磁留磁化(磁気メモリー)を読むことにより、印刷された磁気パターンを認識することができる。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、ポリスチレン系樹脂またはポリエステル系樹脂を主バインダー成分とするMICR用トナーに特定の分子量および熱特性を有するフィッシャートロブッシュワックスを配合することにより、保

存安定性に優れ、装置外での保存時や使用時にケーキングの生じることが防止され、しかも定着により鮮明なトナー像(MICR)を形成し、また、この読み取り時に、読み取りヘッドへのオフセットや像にじみの発生が防止され、MICR用読み取り装置の拒絶率が減少する。

[0033]

[実施例]

[DSCによる熱特性の測定] DSCとして、セイコー電子工業(株)製のSSC-5000を用いた。測定は、約10mgのワックス試料を試料ホルダーに入れ、レファレンス材料としてアルミナ10mgを用いて行なった。5°C/minで160°Cまで昇温したのち25°Cまで冷却し、再度160°Cまで昇温したときの吸熱特性を図1～図4に示す。

[0034] 図1：ザザールワックスSPRAY105
(吸熱ボトムピーク値：102.1°C)

図2：ザザールワックスC2 (吸熱ボトムピーク値：106.5°C)

図3：ザザールワックスH1 (吸熱ボトムピーク値：83.5°C)

図4：ザザールワックスA1 (吸熱ボトムピーク値：73.9°C)

実施例(MICR用トナーの調製および評価)

バインダー樹脂 70重量部

針状マグネタイト 25重量部

(残留磁化：30emu/g, 10KOe)

* ワックス 3重量部
ニグロシン染料 2重量部
[0035] 上記各成分を表1に示した性状および組成で溶融混練した後、粉碎、分級して平均粒径7μmの粉体を得た。この粉体にシリカ(SiO₂)を0.5%外添、混合し表面に付着させて本発明の実施例および比較例のMICR用トナーを作製した。このトナー5重量%とノンコートフェライトキャリア95重量%とを混合して現像剤とし、京セラ製プリンタ(エコシスFS-1500)を用いてMICR用バターンを印刷して小切手を作成したところ、良好な画像が得られた。

[0036] MICR用バターンの印刷された小切手を連続5000枚MICR用読み取り機に通して拒絶率を測定した。また、5000枚通過後に読み取りヘッド部のオフセットおよび汚れを目視により確認し、以下の基準で評価した。

○：全くヘッドの汚れがない

△：一部ヘッドの汚れがある

×：汚れがひどい

[0037] 20さらに、MICR用トナーを容器に詰め、50°Cで100時間保存後のケーキングの発生状態を、5点(良)～1点(不良)の5段階で評価した。以上の結果を表1および表2に示した。

[0037]

[表1]

表1：使用バインダー樹脂およびワックスの内容

	使 用 バインダー樹脂	使 用 ワ ク ス		
		種類	Mw	吸熱ボトムピーク値
実施例1	スチレン/アクリル樹脂	SPRAY105	1300	102°C
実施例2	ポリエステル樹脂	C2	1262	106°C
比較例1	スチレン/アクリル樹脂	H1	800	83°C
比較例2	スチレン/アクリル樹脂	PP	—	—

ポリエステル樹脂：ビスフェノールA、テレフタル酸、アルケニルコハク酸、無水トリメリット酸を共縮合させたビスフェノール系ポリエステル樹脂

スチレン/アクリル樹脂：スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体(共重合比=70/30)

使用ワックス：SPRAY105, C2, H1いずれも*

表2：評価結果

	5000枚拒絶率	オフセット/汚れ	保存性
実施例1	0.1	○	4
実施例2	0.1	○	4
比較例1	0.2	△	2
比較例2	0.7	×	3

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフィッシャートロブッシュワックスのDSC曲線を示すグラフである。

【図2】本発明のフィッシャートロブッシュワックスのDSC曲線を示すグラフである。

※ザザール社のザザールワックス。PPはポリプロピレンワックス(ビスコール550P、三洋化成工業(株)製)

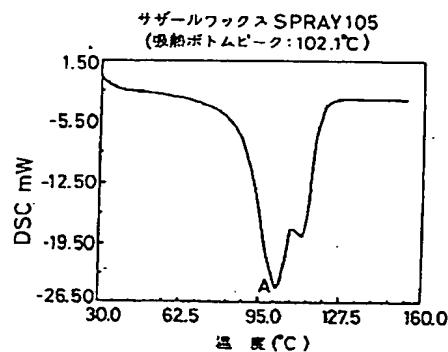
[0037]

[表2]

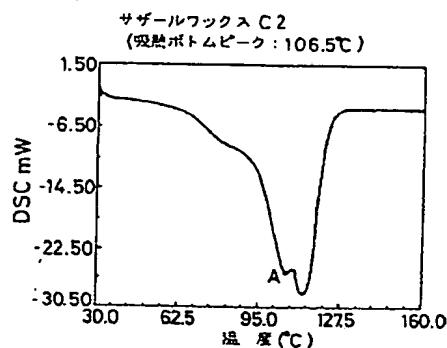
【図3】比較例のフィッシャートロブッシュワックスのDSC曲線を示すグラフである。

【図4】比較例のフィッシャートロブッシュワックスのDSC曲線を示すグラフである。

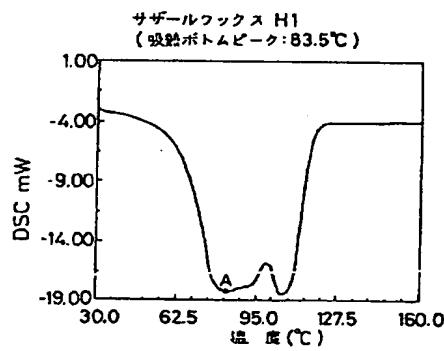
【図1】



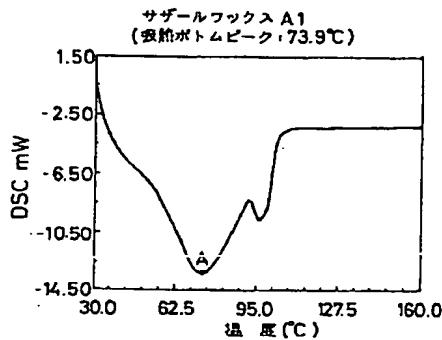
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.CI.*

識別記号 庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 2 5

3 3 1

3 9 1